

MATERIAL FOR MOLDING HAVING LIQUID OR GAS-BARRIER PROPERTY**Publication number:** JP2069562**Publication date:** 1990-03-08**Inventor:** DEGUCHI RYUICHI; NISHIO TAKESUMI; OKADA
AKANE**Applicant:** UBE INDUSTRIES; TOYOTA MOTOR CORP; TOYOTA
CENTRAL RES & DEV**Classification:****- international:** C08K3/34; C08K3/00; (IPC1-7): C08L77/00**- european:** C08K3/34**Application number:** JP19880221387 19880906**Priority number(s):** JP19880221387 19880906**Report a data error here****Abstract of JP2069562**

PURPOSE: To provide the subject material for moldings having excellent liquid and gas-barrier property without deteriorating the mechanical and thermal properties thereof and suitable for tubes, tanks, etc., by compounding a specific amount of layered silicate salt with a polyamide resin. **CONSTITUTION:** A material for moldings comprises (A) 100 pts.wt. of a polyamide resin having an average mol.wt. of 9000-30000 or a resin mixture containing said resin and (B) 0.05-10 pts.wt. of a layered silicate salt (e.g., montmorillonite or vermiculite) having a side length of 0.002-1 μm and a thickness of 6-20 Angstrom wherein the layered silicate salt keeps an interlaminar distance of ≥ 20 Angstrom and is homogeneously dispersed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平2-69562

⑫ Int. Cl.³

C 08 L 77/00

識別記号

LQR A
KLC B

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液体または気体バリアー性を有する成形品用材料

⑮ 特 願 昭63-221387

⑯ 出 願 昭63(1988)9月6日

⑰ 発 明 者 出 口 隆 一 山口県宇部市大字小串1978-10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑰ 発 明 者 西 尾 武 純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑰ 発 明 者 岡 田 茜 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑰ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

⑰ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑰ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑱ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

液体または気体バリアー性を有する成形品用材料

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物100重量部、および

(B) 1辺が0.002~1μmで、厚みが6~20Åであり、それぞれが平均的に20Å以上離れて前記(A)成分中に均一に分散されている層状珪酸塩0.05~10重量部

からなることを特徴とする液体または気体バリアー性成形品用材料。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、液体または気体バリアー性を有する成形品用材料に関し、さらに詳しくは、チューブ、タンク、ストレーナー、各種カバー等の流体の移送、流体の保存または伊過などの流体処理に

用いられる液体または気体バリアー性を有する成形品用材料に関する。

(従来の技術)

ポリアミド樹脂は、その成形品が優れた機械的性質を有することから、特に自動車や電気製品などの部品用の射出成形材料として幅広く利用されている。

しかしポリアミド樹脂は、特に水分やアルコール、フロンガス、ガソリンなどの液体や気体を透過する性質があり、この性質による種々の問題が生じている。例えば、冷凍装置関係のフロンチューブとしてナイロン製チューブを用いた場合はフロンを透過してしまい装置内のフロンが減少するという問題が生じ、自動車分野のブレーキタンクとしてナイロン製タンクを用いた場合はブレーキフルード中に水分が混入していくという問題が生じ、ガソリンタンクとしてナイロン製タンクを用いた場合はガソリン中に水分が混入するという問題が生じる。またポリエチレン-ナイロンの2層以上から構成されるガソリンタンクを用

特開平2-69562(2)

いた場合でもあまりナイロン層が薄いとやはりガソリンが透過し、公害規制等に適合しなくなる問題が生じる。

このような問題を解決するために、それぞれバリアー特性の異なる樹脂を複数層重ね合せ、規格を満足する試みがなされてきた。しかし、これらも成形品を製造する工程が複雑であり、また、依然として十分に満足できるバリアー性を得ることができないという問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

従来のポリアミド樹脂の成形品は、上記のとおり液体または気体を透過することによる種々の問題点を有している。

そこで本発明は、上記の問題点を解決し、その成形品が優れた液体または気体バリアー性を有する成形品用材料を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明者らは、ポリアミド樹脂に層状珪酸塩を配合することにより、ポリアミド樹脂が有する優

れた機械的および熱的性質を保持もしくは向上させながら、さらに従来から有していた他の樹脂に比べて優れている酸素やガソリンのバリアー性(透過防止性)をより向上させ、また、比較的劣っていた水分やアルコールが透過しやすいという欠点を改良しようということを見出して本発明を完成するに至った。

本発明の液体または気体バリアー性を有する成形品用材料は、(A)ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物100重量部、および(B)1辺が0.002~1 μ mで、厚みが6~20 \AA であり、それぞれが平均的に20 \AA 以上離れて前記(A)成分中に均一に分散されている層状珪酸塩0.05~10重量部からなることを特徴とする。

本発明の成形品用材料を構成する(A)成分は、ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物である。

ポリアミド樹脂とは、分子中に酸アミド結合($-\text{CONH}-$)を有するものであり、具体的に

は、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどから得られる重合体または共重合体：ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重合して得られる重合体もしくは共重合体もしくはこれらのブレンド物を例示することができる。

(A)成分のポリアミド樹脂は、平均分子量が9,000~30,000のものが好ましい。

(A)成分がポリアミド樹脂と他のポリマーとの混合物の場合に用いる他の樹脂としては、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフレート、ポリブチレンテレフレートなどを例示することができる。

(A)成分を混合物にする場合には、ポリアミド樹脂の含有量が40重量%以上であることが好ましい。

(B)成分は、層状珪酸塩である。この(B)成分は成形品用材料に優れた液体または気体バリアー性を付与することに資する成分である。

この層状珪酸塩とは、一辺が0.002~1 μ mで、厚みが6~20 \AA の一単位を言うものである。

層状珪酸塩は(A)成分中に分散した際、それぞれが平均的に20 \AA 以上の層間距離を保ち、均一に分散するものであることが好ましい。ここで層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚が、もしくは平均的に重なりが5層以下の多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マ

特開平2-69562(3)

グネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステブンスサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、ハロイサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。

(A)成分と(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して(B)成分が0.05~10重量部である。(B)成分の配合割合が0.05重量部未満であると液体また気体バリアー性の改良効果が小さく、10重量部を超えると成形品の衝撃強さおよび引張り破断点伸びが悪くなり、ポリアミド樹脂が本来的に有する優れた特性を損なってしまうので好ましくない。

本発明の成形品用材料には目的に応じて染料、顔料、繊維状補強物、粒子状補強物、可塑剤、耐熱性、発泡剤および難燃剤などを適宜、適量を配合することができる。

本発明の成形品用材料の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば次の方法を適用することができる。

(B)成分の層状珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合には、膨潤化剤と接触させて、予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、ポリアミドモノマーと混合し、重合する方法(特開昭62-74957号公報参照)によってもよい。また、膨潤化剤に高分子化合物を用い、予め層間を100Å以上に拡げて、これをポリアミド樹脂もしくはこれを含む樹脂と熔融混練して均一に分散させる方法によってもよい。

本発明の成形品用材料から得られた成形品が、優れた液体または気体のバリアー性を示す理由は明らかではないが、ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩がミクロに分散することにより、液体または気体の流路を妨げる作用をするものと考えられる。

本発明の成形品用材料は、液体または気体のバリアー性を必要とする各種用途に適用することができる。

きる。適用できる用途としては、ガソリンタンク、アルコールタンク、フューエルチューブ、フューエルストレーナー、ブレーキオイルタンク、クラッチオイルタンク、パワーステアリングオイルタンク、クーラー用フレオンチューブ、フレオンタンク、キャニスター、エアークリーナー、吸気系部品などを例示することができる。

(実施例)

実施例1

層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に9.5Åで一辺の平均長さが約0.1μmのモンモリロナイト100gを10ℓの水に分散し、これに5.1...2gの12-アミドデカン酸と24mℓの酒塩酸を加え、5分間攪拌したのち、濾過した。さらにこれを十分洗浄したのち、真空乾燥した。この操作により、12-アミドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状珪酸塩分は80重量%となった。また、この複合体のX線回折による測定では珪酸塩層間距離が18.0Åであった。

次に、攪拌機付の反応容器に、10kgのε-カプロラクタム、1kgの水および100gの前記複合体を入れ、100℃で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。さらに温度を260℃に上昇させ、15kg/cm²の加圧下で1時間攪拌した。その後、放圧し、水分を反応容器から揮散させながら、常圧下で3時間反応を行った。反応終了後、反応容器の下部ノズルから、ストランド状に取り出した反応物を水冷し、カッティングを行い、ポリアミド樹脂(平均分子重15,000)およびモンモリロナイトからなるペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応のモノマー(約10%)を抽出、除去したのち、真空中で乾燥して、本発明の成形品用材料を得た。なお、この材料をX線回折により層間距離を測定したところ100Å以上であった。

(バリアー性確認試験)

下記の方法でフレオン、水およびガソリンに対するバリアー性を試験した。結果を表に示す。

特開平2-69562(4)

フレオンに対するバリヤー性

まず、得られた成形品用材料を次の条件で押出し成形し、外径が1/2インチで、厚みが1mmのチューブを調製した。

押出し成形条件

押出し成形機：興日本製鋼所製

スクリュー径：30mm

シリンダー設定温度：C，220℃；C，

255℃；C，255℃；ダイ250℃

冷却条件：水浴式、水温15℃

次に、前記チューブを300mmの長さに切断し、これをブレードで補強した（フレオン注入後にチューブに圧力が加わるため）。このチューブにフレオンR-22（ダイキン工業製、ダイフロン22）を充填するまで注入し、密封した。なおこの注入は、-40℃で行い常温に戻し、チューブに付着した水分をふき取り、さらに一度100℃で22時間乾燥させて付着水分を除去したのちの重量を初期値とした。次に、このフレオン注入チューブについて23℃で2時間および

100℃で22時間の合計24時間の乾燥操作を10日以上繰り返して1日の平均的な単位面積当たりのフレオン透過量を測定した。

水分に対するバリヤー性

前記フレオンバリヤー性試験で用いたものと同じチューブに塩化カルシウム（水分吸収剤）を充填するまで充填し、密封した。次に、このチューブを40℃で相対湿度90%の雰囲気中に10日以上放置し、1日の平均的な単位面積当たりの水分透過量を測定した。

ガソリンに対するバリヤー性

前記成形材料、高密度ポリエチレン（Hizex 8200：三井石油化学工業製）および接着剤（アドマー：三井石油化学工業製）を用い、Hizex 8200（外層）／アドマー（中間層）／成形材料（内層）＝0.6mm厚／0.2mm厚／0.1mm厚、から構成される60mm（直径）×200mmの容積約500mlのボトルを三層ブロー成形機により調製した。このボトルに250ccのガソリンを注入し、密閉して60℃の雰囲気

下に12週間放置した。ボトル全体の重量減少により、1日の平均的なガソリンの単位面積当たりのガソリン透過量を測定した。なお、前記内層を含まないボトルのガソリン透過量は内層を含む場合の100倍以上であることから、前記外層および中間層は今回の測定結果において考慮する必要がないものである。

（射出成形品の機械的性質）

成形材料を下記の成形条件で射出成形して機械的性質測定用の試験片を調製した。この試験片について下記の各試験を行った。結果を表に示す。

射出成形条件

射出成形機：東芝機械製 IS-80

シリンダー設定温度：C，240℃；C，

250℃；C，250℃；C。（ノズル）

250℃

射出圧力：600kg/cm²

金型温度：88℃

射出時間：10秒

冷却時間：20秒

機械的性質測定法

引張り降伏点強さ：ASTM-D-638

破断点伸び：ASTM-D-638

曲げ強さ：ASTM-D-790

曲げ弾性率：ASTM-D-790

いずれの試験も23℃において絶乾状態で行った。

実施例2

実施例1で調製した複合体の使用量を200gとした以外は実施例1と同様にして成形材料を得、さらに各測定を行った。結果を表に示す。

実施例3

実施例1で調製した複合体の使用量を500gとした以外は実施例1と同様にして成形材料を得、さらに各測定を行った。結果を表に示す。

比較例

モンモリロナイトを使用しなかった以外は実施例1と同様にして成形材料を得、さらに各測定を行った。結果を表に示す。表示は透過率が小さいほどバリヤー性が優れていることを表す。

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
ポリアミド6 (重量部)	100	100	100	100
モンモリロナイト (重量部)	0.89	1.77	4.44	—
透過率 (mg/cm ² ・Day)				
フロン	0.42	0.25	0.11	0.57
水	42.0	31.8	15.2	50.9
ガソリン	0.09	0.05	0.03	0.12
引張り強さ (kg/cm ²)	850	890	980	750
伸び (%)	>100	>100	15	>100
曲げ強さ (kg/cm ²)	1280	1340	1520	1100
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	32200	35400	45700	25000

〔発明の効果〕

本発明の成形材料は、液体および気体に対する優れたバリアー性を有する成形品を得ることができる。

BEST AVAILABLE COPY